

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-279323

(43)公開日 平成6年(1994)10月4日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 C 13/567		9280-4H		
1/32				
15/52		9280-4H		
15/56		9280-4H		
17/26				

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全18頁) 最終頁に統く

(21)出願番号	特願平5-68322	(71)出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22)出願日	平成5年(1993)3月26日	(72)発明者	東 久洋 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(72)発明者	東海林 弘 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(72)発明者	楠本 正 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(74)代理人	弁理士 大谷 保

(54)【発明の名称】 新規スチリル化合物、その製造法およびそれからなる有機エレクトロルミネッセンス素子

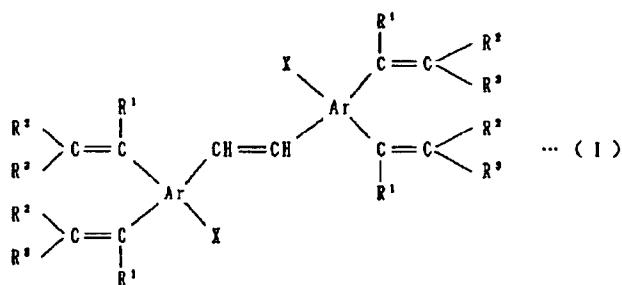
(57)【要約】

【目的】 薄膜性に優れ、高輝度発光を可能とする新規スチリル化合物、その製造法およびそれからなる有機EL*

* L素子の開発。

【構成】 一般式(I)

【化1】

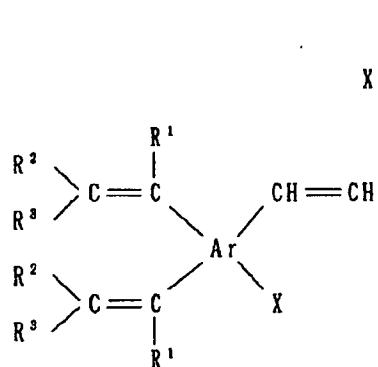


(式中の記号、明細書に記載の通りである。) で表され る新規スチリル化合物。

1

【特許請求の範囲】

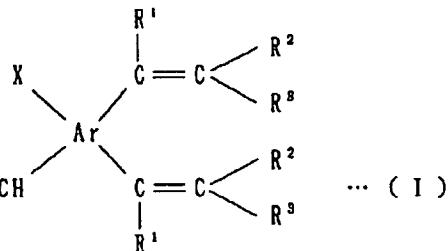
【請求項1】 一般式(I)



(式中、Arは炭素数6～20の置換あるいは無置換のアリール基を示し、R¹、R²はそれぞれ水素原子、置換あるいは無置換の炭素数6～20のアリール基、または炭素数1～6のアルキル基を示す。R³は置換あるいは無置換の炭素数6～20のアリール基、または炭素数4～18の複素環基を示す。ここで、R¹～R³は同一でも、互いに異なっていてよい。さらに、R²とR³はそれぞれ置換している基と結合して置換あるいは無置換の飽和五員環または置換あるいは無置換の飽和六員環を形成してもよい。ここで、置換基としては炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、フェニル基、アミノ基、※

* 【化1】

*

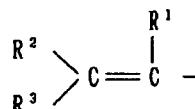


… (I)

※シアノ基、ニトロ基、水酸基あるいはハロゲンを示す。これらの置換基は単一でも複数置換されていてよい。また、Xは水素あるいは

【化2】

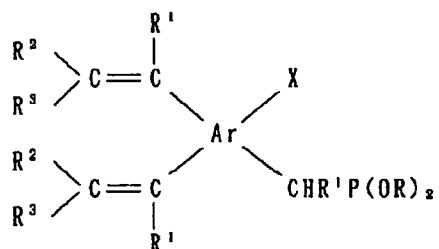
20



(式中、R¹～R³は前記と同じである。)で表される新規スチリル化合物。

【請求項2】 一般式(II)

【化3】



… (II)

(式中、Rは炭素数1～4のアルキル基あるいはフェニル基を示し、R¹～R³およびArは前記と同じである。)で表されるホスホン酸エステルを塩基の存在下でカップリングさせることを特徴とする請求項1記載の新規スチリル化合物の製造法。

【請求項3】 有機エレクトロルミネッセンス素子において、陽極と陰極の間に請求項1記載の新規スチリル化合物を挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層の発光材料が請求項1記載の新規スチリル化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規スチリル化合物、その製造法およびそれからなる有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）に関し、詳しくは、薄膜性

に優れ、高輝度発光を可能とする新規スチリル化合物、その製造法およびそれからなる有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 電界発光を利用したEL素子は、自己発光のため視認性が高く、また完全固体素子であるため耐衝撃性に優れるとい40う特徴を有しており、薄型ディスプレイ素子、液晶ディスプレイのパックライト、平面光源などに用いられている。現在実用化されているEL素子は、分散型EL素子である。この分散型EL素子は、数10V、10kHz以上の交流電圧を必要とするため駆動回路が複雑になっている。一方、有機薄膜EL素子は駆動電圧を10V程度まで低下させることが出来、高輝度に発光するため近年盛んに研究が行われ、多くの有機薄膜EL素子が開発されている（C.W.Tang and S.A.VAN Slyke, Appl.Phys.Lett., vol.51, pp.913～915(1987)；特開平6-26450629号公報）。これらの有機薄膜EL素子は、透明電

極／正孔注入層／発光層／背面電極の積層型であり、正孔注入層により効率よく正孔を発光層内へ注入することができる。上記有機薄膜EL素子の構成において、発光層にテトラフェニルバジエン化合物誘導体を用いた有機EL薄膜素子（特開昭59-194393号公報、特開平4-96990号公報）やスチリル化合物（欧州特許公開第0388768号公報、特開平4-184892号公報、特開平3-205478号公報）を用いたものがある。また、近年上記スチリル化合物より派生した3官能化合物を発光材料として含有する有機EL素子が開示されているが、輝度および発光効率が低いという問題がある。この問題は、発光材料が結晶化することが原*

*因である。

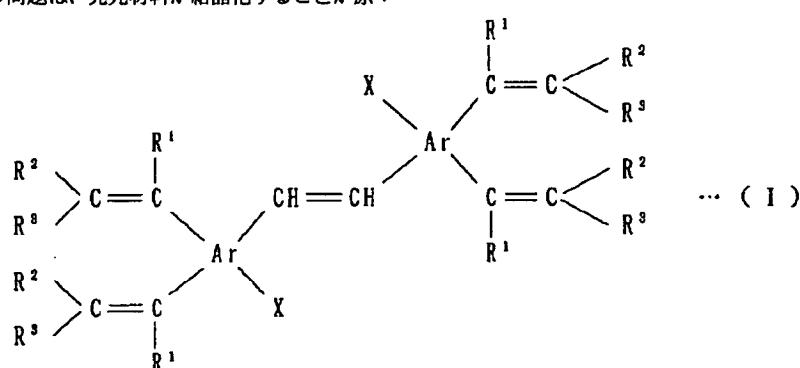
【0003】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、スチリル化合物のオレフィン部位が多数存在することにより多種多様の構造が可能となり、それにより分子の再配列（結晶化）を防ぐことを見出した。

【0004】本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。すなわち本発明は、一般式（I）

10 【0005】

【化4】

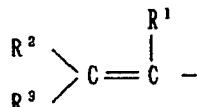


【0006】(式中、Arは炭素数6～20の置換あるいは無置換のアリール基を示し、R¹、R²はそれぞれ水素原子、置換あるいは無置換の炭素数6～20のアリール基、または炭素数1～6のアルキル基を示す。R³は置換あるいは無置換の炭素数6～20のアリール基、または炭素数4～18の複素環基を示す。ここで、R¹～R³は同一でも、互いに異なっていてもよい。さらに、R²とR³はそれぞれ置換している基と結合して置換あるいは無置換の飽和五員環または置換あるいは無置換の飽和六員環を形成してもよい。ここで、置換基としては炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、フェニル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基あるいはハ※

※ロゲンを示す。これらの置換基は単一でも複数置換されてもよい。また、Xは水素あるいは

【0007】

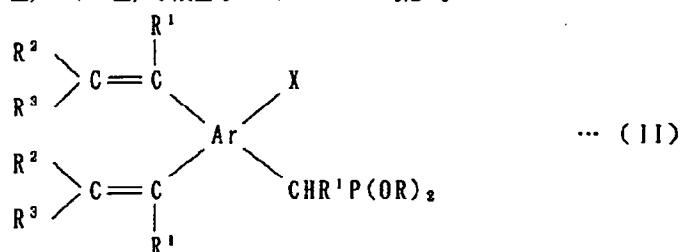
【化5】



【0008】(式中、R¹～R³は前記と同じである。)で表される新規スチリル化合物を提供し、一般式(II)

【0009】

【化6】



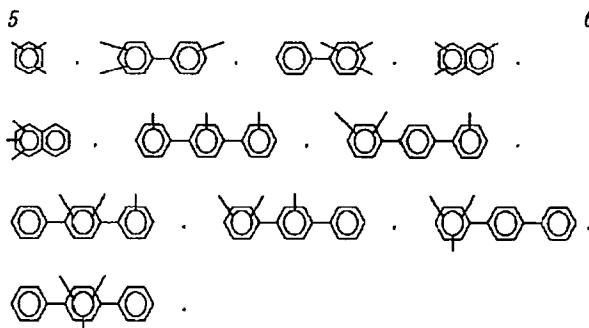
【0010】(式中、Rは炭素数1～4のアルキル基あるいはフェニル基を示し、R¹～R³、XおよびArは前記と同じである。)で表されるホスホン酸エステルを塩基の存在下でカップリングさせてなる上記新規スチリル化合物の製造法および上記新規スチリル化合物を挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する 50

ものである。

【0011】本発明は、一般式(I)で表される4官能スチリル化合物を提供する。ここで、一般式(I)においてArは、i) Xが水素の場合

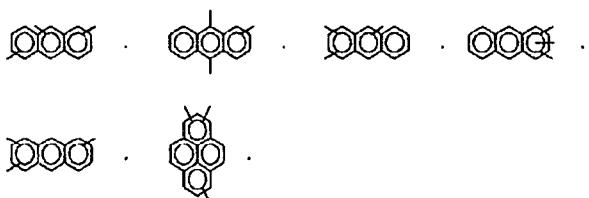
【0012】

【化7】



[0 0 1 3]

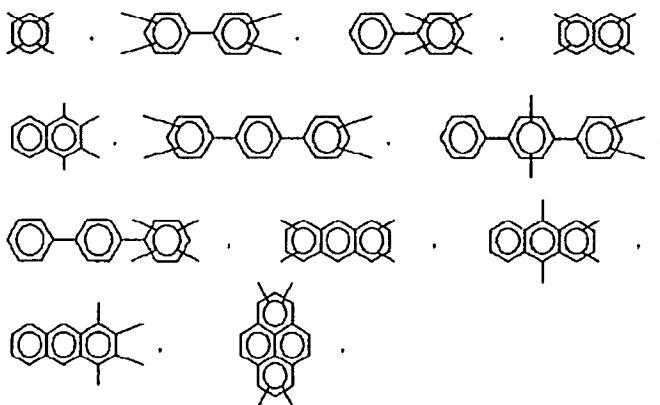
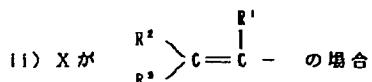
* * 【化8】



〔0014〕 フェナントレン；ペリレン；1, 2-ベン
※い。

ゾアントラセン；ナフタセン；クリセン；クオーターフ
エニレンなどの任意の結合位置を有する3価の芳香族炭 20 [化9]

化水素であり、单一置換でも複数置換されていてもよ※



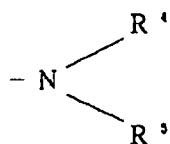
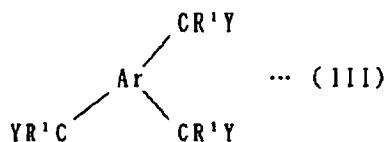
【0016】フェナントレン；ペリレン；1, 2-ベンゾアントラセン；ナフタセン；クリセン；クオーターフェニレンなどの任意の結合位置を有する4価の芳香族炭化水素であり、単一置換でも複数置換されていてよい。R¹, R²は、例えばフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、アントラリル基、フェナントリル基、ピレニル基、ペリレニル基などで表される炭素数6～20のアリール基またはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、i-ペンチル基、t-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシリル基、i-ヘキシリル基などで表される炭素数1～6

のアルキル基であり、同一でも異なってもよい。これら
40 アリール基またはアルキル基は、置換または無置換でも
よく、単一置換でも複数置換されていてもよい。R³ は、例え
ば、それぞれフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフ
エニル基、アントラリル基、フェナントリル基、ビレニル基、
ベリレニル基などで表される炭素数 6～20 のアリール基または
ピラジル基、ピリジル基、キノリル基、カルバゾリル基、キノキサリル基など
で表される炭素数 4～18 の複素環基である。これらア
リール基または複素環基は、置換または無置換でもよ
く、単一置換でも複数置換されていてもよい。さらに、
50 R² と R³ はそれぞれ置換している基と結合して置換あ

るいは無置換の飽和五員環または置換あるいは無置換の飽和六員環を形成してもよい。ここで、置換基としては例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、i-ペンチル基、t-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基などの炭素数1~6のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、i-プロポキシ基、ブチルオキシ基、i-ブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、i-ペンチルオキシ基、t-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基などの炭素数1~6のアルコキシ基、フェノキシ基、ナフチルオキシ基など炭素数6~18のアリールオキシ基、フェニル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基あるいはハロゲンが挙げられる。具体的に、アミノ基としては

【0017】

【化10】

【0018】(式中、R⁴、R⁵は炭素数1~6のアル*

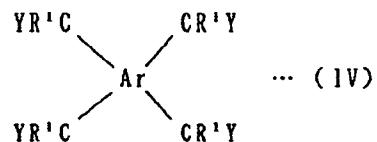
*キル基または置換あるいは無置換の炭素6~20のアリール基を示す。R⁴、R⁵は同じでも異なっていてもよい。)で表される化合物が挙げられる。

【0019】上記一般式(I)で表される新規スチリル化合物は、上記一般式(II)で表されるホスホン酸エステルをカップリング反応させることにより合成することができる。この反応は、塩基存在下、極性溶媒中で、室温から用いる溶媒の沸点までの温度範囲で通常行われる。具体的には、一般式(II)のホスホン酸エステル、10等当量以上の塩基および極性溶媒を同時に混合し、所定の温度で反応させる。また、ホスホン酸エステルを極性溶媒に溶解した後、塩基を添加し所定の温度で反応させる。反応終了後、大量の水中もしくは塩を溶解した飽和水溶液に注ぎ込み、得られる固体を収集するか、得られた固体を任意の有機溶媒に溶解させ分取し、有機溶媒を除去することにより、目的の新規スチリル化合物を得ることができる。ここで、一般式(II)のRは低級アルキル基として炭素数1~4のアルキル基およびフェニル基を示し、メチル基、エチル基であることが好ましい。

20 一般式(II)で表されるホスホン酸エステルは、一般式(III)または(IV)

【0020】

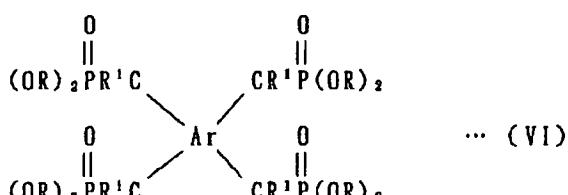
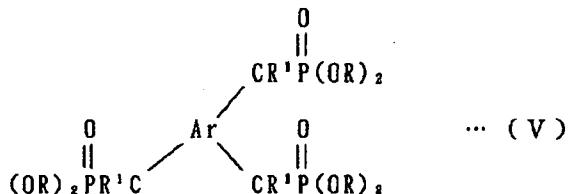
【化11】



【0021】(式中、R¹およびArは前記と同じである。またYはそれぞれハロゲンを示し、互いに同じでも異なるてもよい。)で表される化合物と

P(OR)₃

(式中、Rは前記と同じである。)とを反応して得るこ※



30※とができる。他に、一般式(II)で表されるホスホン酸エステルは、一般式(V)または(VI)

【0022】

【化12】

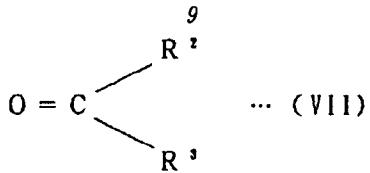
【0023】(式中、R、R¹およびArは前記と同じである。)で表されるホスホン酸エステルと一般式(VI)

1) I) で表されるホスホン酸エステルと一般式(VI)

【0024】

【化13】

10



【0025】(式中、 R^2 、 R^3 は前記と同じである。)で表されるカルボニル化合物のモル比を制御して反応させることにより得ることができる。具体的には、一般式(V)のホスホン酸エステルに対しては2倍モルの一般式(VII)カルボニル化合物、一般式(VI)のホスホン酸エステルに対しては3倍モルの一般式(VII)カルボニル化合物を反応させることにより一般式(II)のホスホン酸エステルを得ることができる。但し、反応温度によっては、この反応により、一般式(II)のホスホン酸エステルを経由せずに直接一般式(I)の新規スチリル化合物を得ることも可能である。新規スチリル化合物の合成で用いる塩基としては、種々挙げられるが水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウム-*t*-ブトキサイド、ナトリウムアミド、水素化ナトリウム、水素化カリウム、

リチウムジイソプロピルアミドなどが挙げられる。また、反応溶媒としては、炭化水素、アルコール類、エーテル類などの極性溶媒が好ましい。具体的には、メタノール；エタノール；イソプロパノール；ブタノール；2-メトキシエタノール；1, 2-ジメトキシエタノールなどのアルコール系溶媒、ジエチルエーテル、エチレングリコール、ジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、ベンゼン、トルエン；キシレンなどの芳香族系溶媒、；ジメチルスルホキシド；N, N-ジメチルホルムアミド；N-メチルピロリドン；1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどが挙げられる。特に、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシドが好適である。

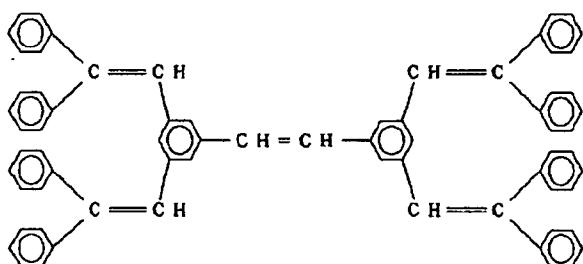
【0026】以下に、本発明で用いられる新規スチリル化合物の具体例(1)～(20)(以下、化合物(1)～(20)と略称する場合がある。)を挙げるが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0027】
20 【化14】

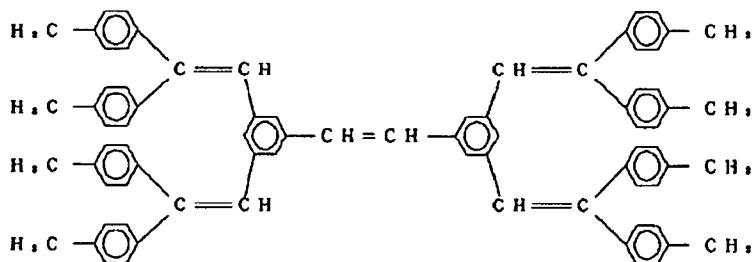
12

11

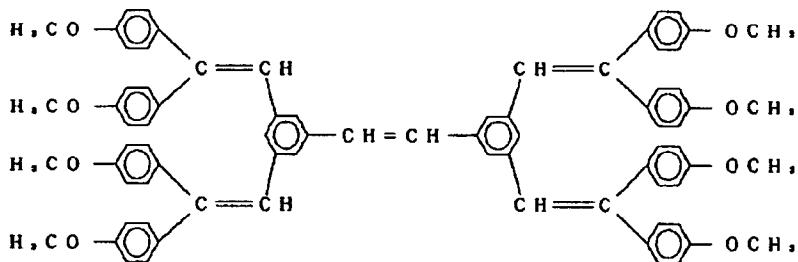
(1)



(2)

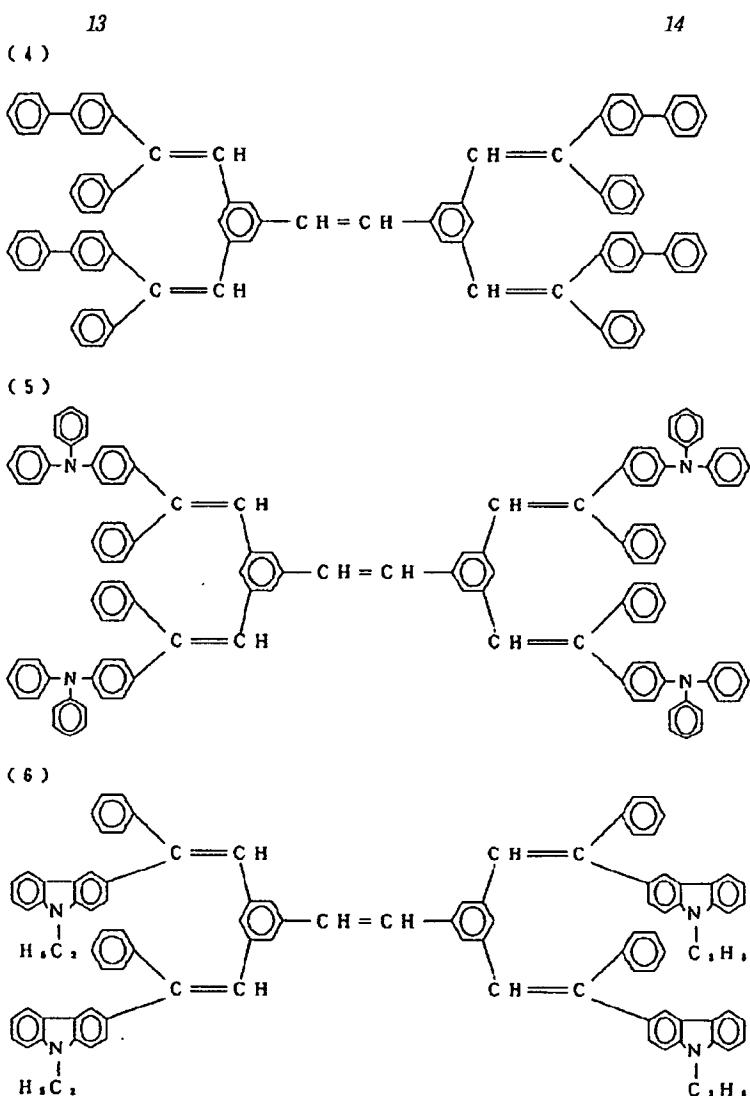


(3)



[0028]

【化15】



【0029】

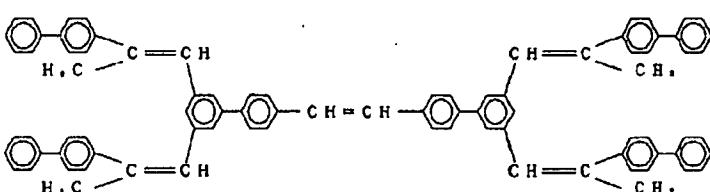
【化16】

15

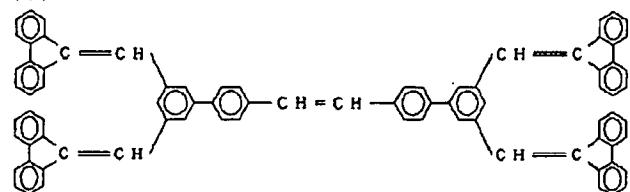
(1)



(8)



(9)



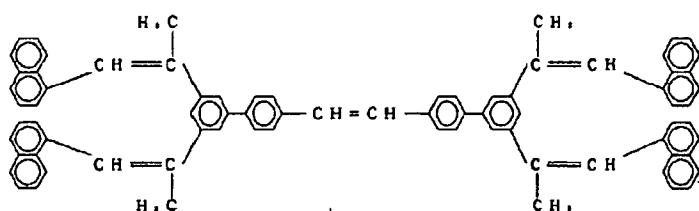
16



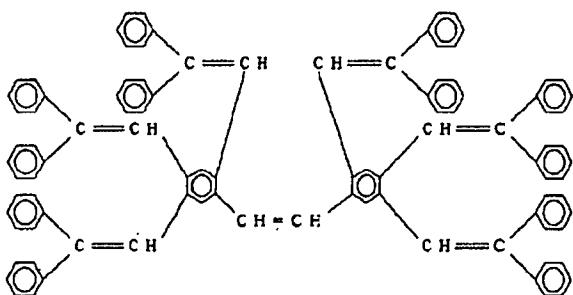
[0030]

* * [化17]

(10)



(11)

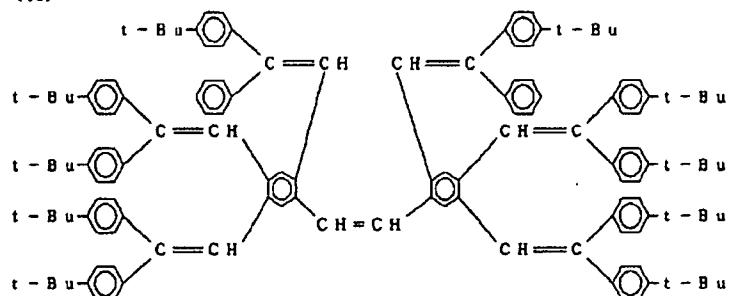


[0031]

[化18]

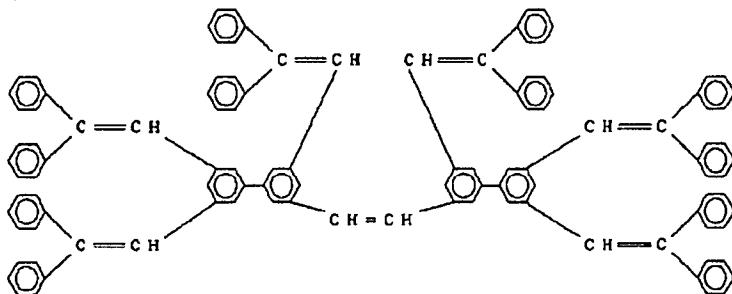
17

(12)



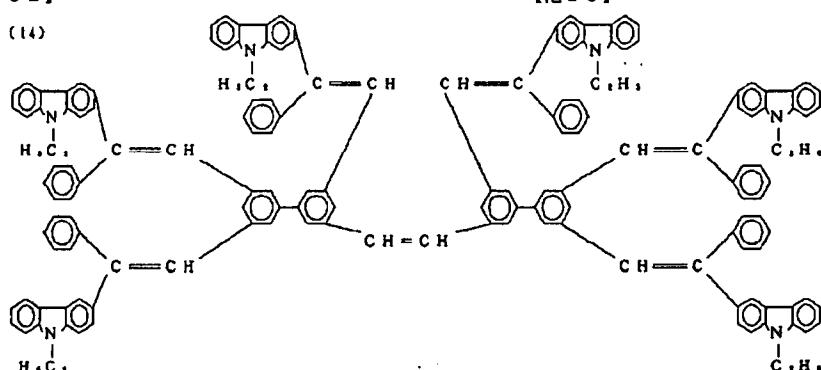
18

(13)



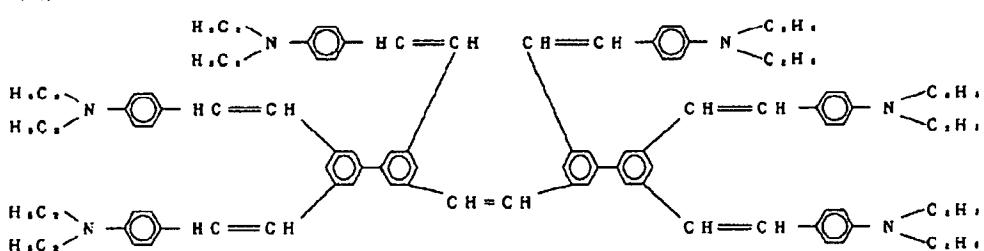
[0032]

(14)



* * [化19]

(15)



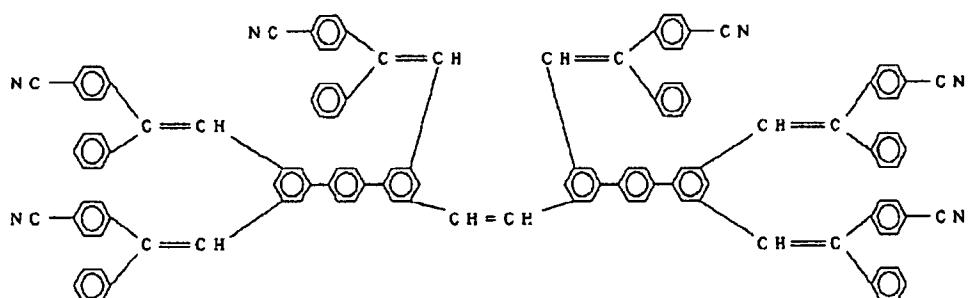
[0033]

【化20】

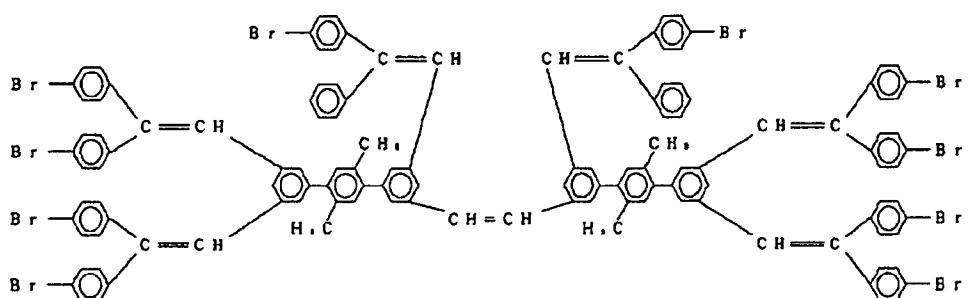
19

20

(16)



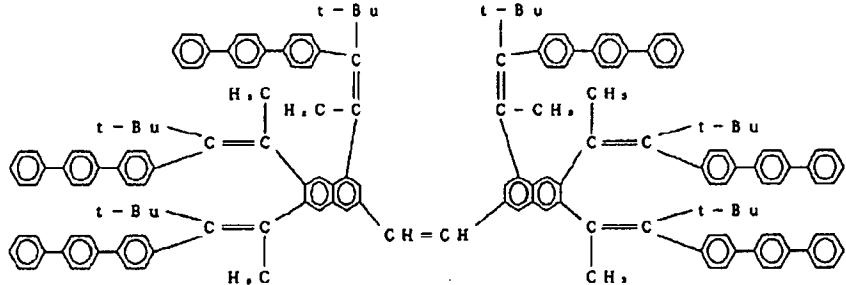
(17)



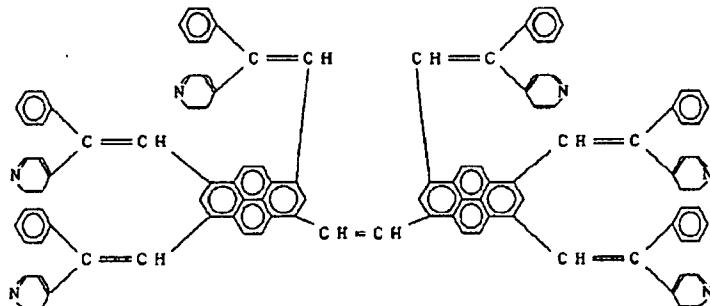
[0034]

* * [化21]

(18)



(19)



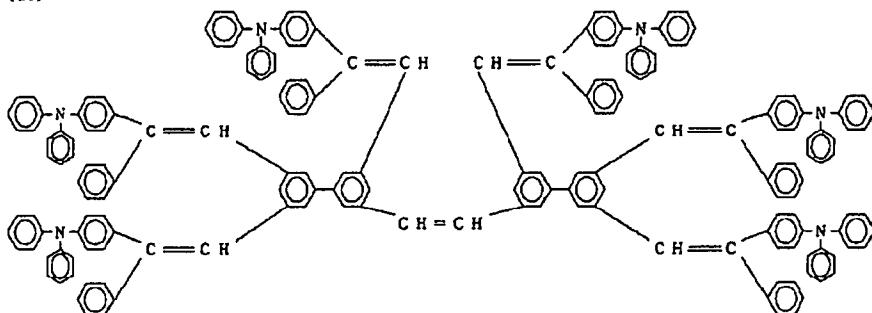
[0035]

[化22]

21

22

(20)



【0036】このようにして得られた本発明の前記一般式(I)で表される新規スチリル化合物は、有機EL素子における発光材料または正孔注入輸送材料として有効である。この新規スチリル化合物を発光層とする場合は、例えば蒸着法、スピンドルコート法、キャスト法などの公知の方法によって、一般式(I)の新規スチリル化合物を薄膜化することにより形成することができるが、特に分子堆積膜とすることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、該化合物の気相状態から沈着され形成的された薄膜や、該化合物の溶液状態又は液相状態から固体化され形成的された膜のことであり、例えば蒸着膜などを示すが、通常この分子堆積膜はLB法により形成された薄膜(分子累積膜)とは区別することができる。また、該発光層は、特開昭59-194393号公報などに開示されているように、樹脂などの接着剤と該化合物とを、溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピンドルコート法などにより薄膜化し、形成することができる。このようにして形成的された発光層の膜厚については特に制限ではなく、適宜状況に応じて選ぶことができるが、通常5nmないし5μmの範囲で選定される。

【0037】この有機EL素子における発光層は、(1)電界印加時に、陽極又は正孔注入輸送層により正孔を注入することができ、かつ陰極又は電子注入層より電子を注入することができる注入機能、(2)注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる輸送機能、(3)電子と正孔の再結合の場を発光層内部に提供し、これを発光につなげる発光機能などを有している。なお、正孔の注入されやすさと、電子の注入されやすさに違いがあるとしてもよいし、正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があつてもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。この発光層に用いる前記一般式(I)で表される化合物は、一般にイオン化エネルギーが6.0eV程度より小さいので、適当な陽極金属又は陽極化合物を選べば、比較的正孔を注入しやすい。また電子親和力は2.8eV程度より大きいので、適当な陰極金属又は陰極化合物を選べば、比較的電子を注入しやすい上、電子、正孔の輸送能力も優れている。さらに固体状態の蛍光性が強いため、該化合物やその会合体又は結晶などの電子と正孔の再結晶時に形成された励起状態を

光に変換する能力が大きい。

【0038】本発明の新規スチリル化合物を用いた有機EL素子の構成は、各種の態様があるが、基本的には、一对の電極(陽極と陰極)間に、前記発光層を挟持した構成とし、これに必要に応じて、正孔注入輸送層や電子注入層を介在させればよい。介在方法としては、ポリマーへの混ぜ込みや同時吸着がある。具体的には(1)陽極/発光層/陰極、(2)陽極/正孔注入輸送層/発光層/陰極、(3)陽極/正孔注入輸送層/発光層/電子注入層/陰極、(4)陽極/発光層/電子注入層/陰極などの構成を挙げることができる。該正孔注入輸送層や電子注入層は、必ずしも必要ではないが、これらの層があると発光性能が一段と向上する。また、前記構成の素子においては、いずれも基板に支持されていることが好ましく、該基板については特に制限はなく、従来EL素子に慣用されているもの、例えばガラス、透明プラスチック、石英などから成るものを使いることができる。

【0039】この有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、ITO、SnO₂、ZnOなどの誘電性透明材料が挙げられる。該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらにこの膜厚は材料にもよるが、通常10nmないし1μm、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

【0040】一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウムカリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、Al/Al₂O₃、インジウムなどが挙げられる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート

抵抗は数百Ω／□以下が好ましく、膜厚は通常10nmないし1μm、好ましくは50～200nmの範囲で選ばれる。なお、このEL素子においては、該陽極又は陰極のいずれか一方が透明又は半透明であることが、発光を透過するため、発光の取出し効率がよく好都合である。

【0041】本発明の有機EL素子の構成は、前記したように、各種の態様があり、前記(2)又は(3)の構成のEL素子における正孔注入輸送層は、正孔伝達化合物からなる層であって、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入輸送層を陽極と発光層との間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入される。その上、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子は、発光層と正孔注入輸送層の界面に存在する電子の障壁により、この発光層内の界面付近に蓄積されEL素子の発光効率を向上させ、発光性能の優れたEL素子とする。

【0042】前記正孔注入輸送層に用いられる正孔伝達化合物は、電界を与えた2個の電極間に配置されて陽極から正孔が注入された場合、該正孔を適切に発光層へ伝達しうる化合物であって、例えば $10^4 \sim 10^6$ V/cmの電界印加時に、少なくとも 10^{-6} cm² / (V・秒) の正孔移動度をもつものが好適である。このような正孔伝達化合物については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限ではなく、従来、光導電材料において、正孔の電荷輸送材として慣用されているものや有機EL素子の正孔注入輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0043】該電荷輸送材としては、例えばトリアゾール誘導体(米国特許第3,112,197号明細書などに記載のもの)、オキサジアゾール誘導体(米国特許第3,189,447号明細書などに記載のもの)、イミダゾール誘導体(特公昭37-16096号公報などに記載のもの)、ポリアリールアルカン誘導体(米国特許第3,615,402号明細書、同3,820,989号明細書、同3,542,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報などに記載のもの)、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体(米国特許第3,180,729号明細書、同4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報などに記載のもの)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公

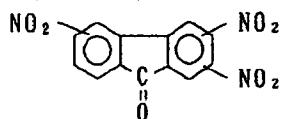
報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報などに記載のもの)、アリールアミン誘導体(米国特許第3,567,450号明細書、同3,180,703号明細書、同3,240,597号明細書、同3,658,520号明細書、同4,232,103号明細書、同4,175,961号明細書、同4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書などに記載のもの)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3,526,501号明細書などに記載のもの)、オキサゾール誘導体(米国特許第3,257,203号明細書などに記載のもの)、スチルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報などに記載のもの)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報などに記載のもの)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報などに記載されているもの)、スチルペル誘導体(特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93445号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報などに記載のもの)などを挙げることができる。

【0044】これらの化合物は正孔伝達化合物として使用することができるが、次に示すポルフィリン化合物(特開昭63-295695号公報などに記載のもの)及び芳香族第三級アミン化合物及びスチルアミン化合物(米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報などに記載のもの)、特に該芳香族第三級アミン化合物を正孔伝達化合物に用いることが好ましい。

【0045】該ポルフィリン化合物の代表例としては、ポルフィリン；5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィリン銅(II)；5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィリン亜鉛(II)；5,10,15,20-テトラキス(ベンタフルオロフェニル)-21H,23H-ポルフィリン；シリコンフタロシアニンオキシド；アルミニウ

25

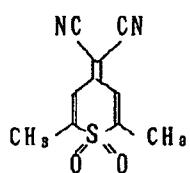
ムフタロシアニンクロリド；フタロシアニン（無金属）；ジリチウムフタロシアニン；銅テトラメチルフタロシアニン；銅フタロシアニン；クロムフタロシアニン；亜鉛フタロシアニン；鉛フタロシアニン；チタニウムフタロシアニンオキシド；マグネシウムフタロシアニン；銅オクタメチルフタロシアニンなどが挙げられる。また該芳香族第三級化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N' - テトラフェニル - (1, 1' - ピフェニル) - 4, 4' - ジアミン；N, N' - ピス (3 - メチルフェニル) - N, N' - ジフェニル - (1, 1' - ピフェニル) - 4, 4' - ジアミン；2, 2 - ピス (4 - ジ - p - トリアミノフェニル) プロパン；1, 1 - ピス (4 - ジ - p - トリアミノフェニル) シクロヘキサン；N, N, N', N' - テトラ - p - トリアミル - (1, 1' - ピフェニル) - 4, 4' - ジアミン；1, 1 - ピス (4 - ジ - p - トリアミノフェニル) - 4 - フェニルシクロヘキサン；ピス (4 - メチルアミノ - 2 - メチルフェニル) フェニルメタン；ピス (4 - ジ - p - トリアミノフェニル) フェニルメタン；N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ (4 - メトキシフェニル) - (1, 1' - ピフェニル) - 4, 4' - ジアミン；N, N, N', N' - テトラフ*



【0048】などのニトロ置換フルオレノン誘導体、

【0049】

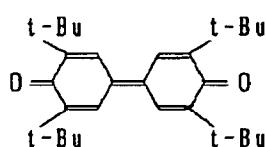
【化24】



【0050】などのチオピランジオキシド誘導体、

【0051】

【化25】



【0052】などのジフェニルキノン誘導体〔「ポリマー・プレプリント(Polymer Preprints), ジャパン」第37巻, 第3号, 第681ページ(1988年)などに記載のもの〕、あるいは

【0053】

【化26】

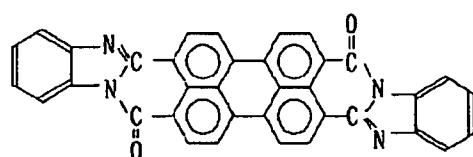
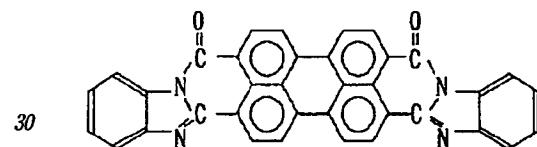
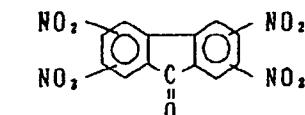
26

*エニル - 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル；4, 4' - ピス (ジフェニルアミノ) クオードリフェニル；N, N, N - トリ (p - トトリル) アミン；4 - (ジ - p - トトリルアミン) - 4' - (4 (ジ - p - トトリルアミン) スチリル) スチルベン；4 - N, N - ジフェニルアミノ - (2 - ジフェニルビニル) ベンゼン；3 - メトキシ - 4' - N, N - ジフェニルアミノスチルベン；N - フェニルカルバゾールなどが挙げられる。

【0046】上記有機EL素子における該正孔注入輸送層は、これらの正孔伝達化合物一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよいし、あるいは、前記層とは別種の化合物からなる正孔注入輸送層を積層したものであってもよい。一方、前記(3)の構成のEL素子における電子注入層(電子注入輸送層)は、電子伝達化合物からなるものであって、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。このような電子伝達化合物について特に制限はなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。該電子伝達化合物の好ましい例としては、

【0047】

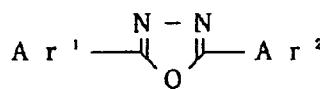
【化23】



【0054】などの化合物〔「ジャーナル・オブ・アブライド・フィジックス(J. Appl. Phys.)」第27巻, 第269頁(1988年)などに記載のもの〕や、アントラキノジメタン誘導体(特開昭57-149259号公報, 同58-55450号公報, 同61-225151号公報, 同61-233750号公報, 同63-104061号公報などに記載のもの)、フレオレニリデンメタン誘導体(特開昭60-69657号公報, 同61-143764号公報, 同61-148159号公報などに記載のもの)、アントロン誘導体(特開昭61-225151号公報, 同61-233750号公報などに記載のもの)また、次の一般式(A)又は(B)

27

【0055】



* * 【化27】

28

… (A)



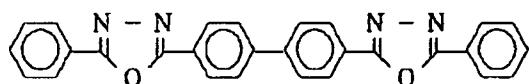
… (B)

【0056】(式中、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ 及び Ar^5 はそれぞれ独立に置換又は無置換のアリール基を示し、 Ar^4 は置換又は無置換のアリーレン基を示す。)で表される電子伝達化合物が挙げられる。ここで、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ビレニル基等が挙げられ、アリーレン基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラセニレン基、ペリレニレン基、ビレニ

※ニレン基等が挙げられる。また、置換基としては炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基又はシアノ基等が挙げられる。この一般式(A)又は(B)で表される化合物は、薄膜形成性のものが好ましい。一般式(A)又は(B)で表される化合物の具体例としては、

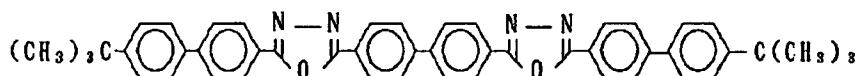
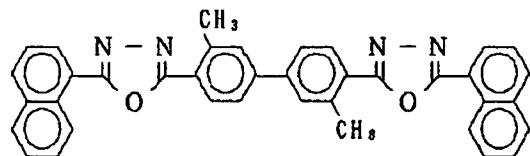
【0057】

【化28】



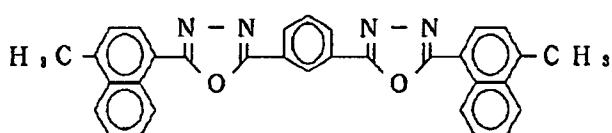
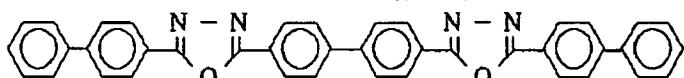
【0058】

★ ★ 【化29】



【0059】

【化30】



【0060】等が挙げられる。

【0061】「Appl.Phys.Lett.」第55巻、第1489ページ(1989年)に開示されているオキサジアソール誘導体などを挙げることができる。なお、正孔注入輸送層及び電子注入層は電化の注入性、輸送性、障壁性のいずれかを有する層であり、上記した有機材料の他にSi系、SiC系、CdS系などの結晶性ないし非結晶性材料などの無機材料を用いることもできる。有機材料を用いた正孔注入輸送層及び電子注入層は発光層と同様にして形成することができ、無機材料を用いた正孔注入輸送層及び電子注入層は真空蒸着法やスパッタリングなどにより形成できるが、有機及び無機のいずれの材料を用いた場合でも発光層のときと同様の理由から真空蒸着法により形成することが好ましい。

【0062】次に、本発明の有機EL素子を作製する好適な方法の例を、各構成の素子それぞれについて説明する。前記の陽極/発光層/陰極からなるEL素子の作製法について説明すると、まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim200\text{ nm}$ の範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製したのち、この上に発光材料である一般式(I)で表される4官能チリル化合物化合物の薄膜を形成させ、発光層を設ける。該発光材料の薄膜化の方法としては、例えばスピンドル法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、蒸着法が好ましい。該発光材料の薄膜化に、この蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する発光層に用いる有機化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にポート加熱温度 $50\sim400^\circ\text{C}$ 、真空中 $10^{-6}\sim10^{-3}\text{ Pa}$ 、蒸着速度 $0.01\sim50\text{ nm/sec}$ 、基板温度 $-50\sim+300^\circ\text{C}$ 、膜厚 5 nm ないし $5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲で適宜選ぶことが望ましい。次にこの発光層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50\sim200\text{ nm}$ の範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望のEL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、発光層、陽極の順に作製することも可能である。

【0063】また、一対の電極間に正孔注入輸送材料、発光材料、電子注入材料を混合させた形で電極間に挟持させ発光層とした、陽極/発光層/陰極からなる素子の場合の作製方法としては、例えば適当な基板の上に、陽極用物質からなる薄膜を形成し、正孔注入輸送材料、発

光材料、電子注入材料、ポリビニルカルバゾール等の接着剤等からなる溶液を塗布するか、又はこの溶液から浸漬塗工法により薄膜を形成させ発光層とし、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成させるものがある。ここで、作製した発光層上に、さらに発光層の材料となる素子材料を真空蒸着し、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成させてもよい。あるいは、正孔注入輸送材料、電子注入材料および発光材料を同時蒸着させ発光層とし、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成させてもよい。

10 【0064】次に、陽極/正孔注入輸送層/発光層/陰極からなるEL素子の作製法について説明すると、まず、陽極を前記のEL素子の場合と同様にして形成したのち、その上に、正孔伝達化合物からなる薄膜をスピンドル法などにより形成し、正孔注入輸送層を設ける。この際の条件は、前記発光材料の薄膜形成の条件に準じればよい。次に、この正孔注入輸送層の上に、順次発光層及び陰極を、前記EL素子の作製の場合と同様にして設けることにより、所望のEL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においても、作製順序を逆にして、
20 陰極、発光層、正孔注入輸送層、陽極の順に作製することも可能である。さらに、陽極/正孔注入輸送層/発光層/電子注入層/陰極からなるEL素子の作製法について説明すると、まず、前記のEL素子の作製の場合と同様にして、陽極、正孔注入輸送層、発光層を順次設けたのち、この発光層の上に、電子伝達化合物からなる薄膜をスピンドル法などにより形成して、電子注入層を設け、次いでこの上に、陰極を前記EL素子の作製の場合と同様にして設けることにより、所望のEL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においても、作製順序
30 を逆にして、陽極、電子注入層、発光層、正孔注入輸送層、陽極の順に作製してもよい。

【0065】このようにして得られた本発明の有機EL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧 $1\sim30\text{ V}$ 程度を印加すると、発光が透明又は半透明の電極側より観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0066】

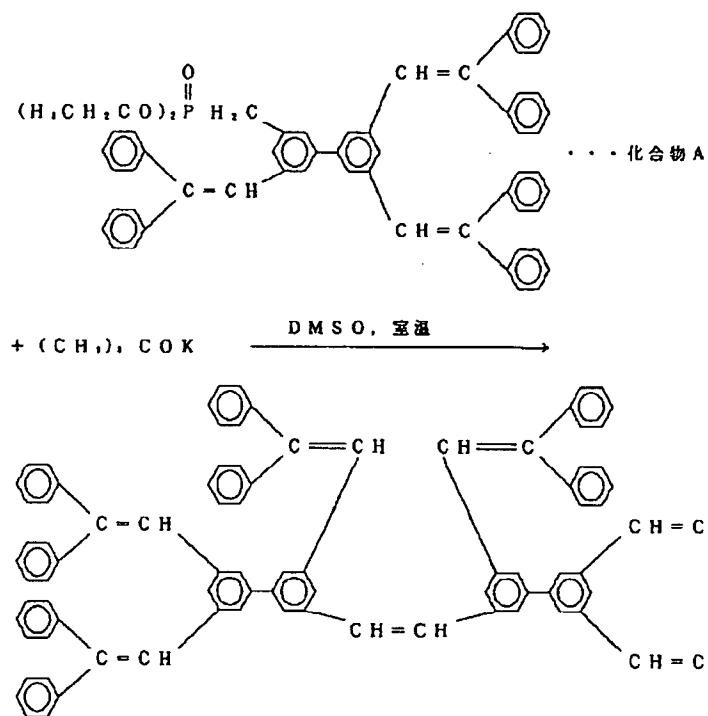
【実施例】次に本発明を、合成実施例及び素子作成例によりさらに詳しく説明する。

合成実施例1

【0067】

【化31】

合成スキーム



【0068】化合物A1.0 g (0.0012モル), カリウム-t-ブトキシド0.22 g (0.002モル)をジメチルスルホキシド(DMSO)30ミリリットルに懸濁させ、室温(20~25℃)で20時間反応させた。得られた反応物を一晩放置後、メタノール50ミリリットルを添加し、析出した白色粉末を濾過して得られた濾液をシリカゲルカラム(展開溶媒: 塩化メチレン)にて精製した。その結果得られた白色粉末を塩化メチレン-メタノールにて再沈させ、白色結晶を0.4 g(収率23.8%)を得た。この結晶の融点は170~170.5℃であった。質量分析(FD-MS)の結果、 M^+ ($m/z = 1400$), M^{2+} ($m/z = 700$)であった。さらに元素分析の結果(()は計算値)、 $C_{110}H_{80}$ として
 C: 94.28% (94.25%)
 H: 5.72% (5.75%)

であった。以上から、目的の化合物(13)が合成されていることが確認された。

【0069】素子作成例1

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上に蒸着法により厚さ100nmのITO膜(陽極に相当)を設けたものを透明支持基板とした。この透明支持基板をイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄し、さらに純水中で5分間超音波洗浄した後、UVイオン洗浄器(サムコインターナショナル社製)にて基板温度150℃で20分間洗浄した。この透明支持基板を乾燥窒素ガスで乾燥して市販の蒸着装置(日本真空技術(株)製)の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにCu配位のフタロシアニン(以下、CuPcと略す。)を200

mg入れ、また別のモリブデン製ポートの抵抗加熱にN,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(以下、TPDと略す。)を200mg入れ、さらに別のモリブデン製の抵抗加熱ポートに合成実施例1で得られた化合物(13)で表される(DPV)6BiVを200mg入れた。次いで、真空層を 4×10^{-4} Pa

30 まで減圧した後、CuPcの入った前記加熱ポートに通電して350℃まで加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着して膜厚20nmのCuPc層を設けた。このときの基板温度は室温であった。そして、TPDの入った前記加熱ポートに通電して215℃まで加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で上記CuPc層の上にTPDを蒸着して膜厚40nmのTPD層を設けた。このときの基板温度も室温であった。このようにして設けたCuPc層とTPD層の2層が、正孔注入輸送層に該当する。次いで、(DPV)6BiVの入った前記加熱ポートに通電して300℃まで加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で上記TPD層の上に蒸着して膜厚40nmの発光層を設けた。次に、これ3層の有機物層を積層した透明支持基板を真空槽から取り出し、発光槽の上にステンレススチール製のマスクを配置して再び基板ホルダーに固定した。次いで、モリブデン製の抵抗加熱ポートにトリス(8-キノリノール)アルミニウム(以下、Alq3と略す。)を200mgを入れて真空槽に蒸着した。さらに、マグネシウムリボン1gを入れたモリブデン製の抵抗加熱ポートと銀ワイヤー500mgを入れたタンクステン製バスケットとを真空槽に装

着した。その後、真空槽を 1×10^{-4} Pa まで減圧した。減圧後、Alq₃ を入れたポートを 270°C まで加熱し、蒸着速度 0.1 ~ 0.3 nm/秒で発光層上に Alq₃ を蒸着して膜厚 40 nm の Alq₃ 層（電子注入層に相当）を設けた。続けて、銀ワイヤー入りのバスケットに通電して蒸着速度 0.1 nm/秒で銀を蒸着させると同時にマグネシウムリボン入りのポートに通電して蒸着速度 1.4 ~ 2.0 nm/秒でマグネシウムを蒸着した。この二元同時蒸着により、Alq₃ 層上に膜厚 20 nm のマグネシウム-銀層（陰極に相当）が形成された。この素子の ITO 電極を陽極とし、マグネシウム-銀層を陰極として、直流 10 V を印加したところ、電流密度が 1.4 ミリアンペア/cm² の電流が流れ、ピーク波長 470 nm の Blue の発光を得た。このときの輝度は 1.80 cd/m² であり、発光効率は 0.41 ルーメン/W であった。得られた発光は、(DPV)₆ BiV の固体蛍光とほぼ一致することから (DPV)₆ BiV からの発光

と確認された。得られた素子には、均一な薄膜が形成され 1カ月以上も結晶化することはなかった。これは、発光材料として用いた (DPV)₆ BiV が 1 分子中に 7箇所のオレフィン部位を有しており、多種多様のコンフォメーションをとりえることに由る。よって、発光材料に用いた (DPV)₆ BiV は、分子の再配列を防ぐことになり、容易にアモルファス状態になることができる。さらにこのアモルファス状態が均一なため、結晶化されることがなくなるため素子全体として安定な薄膜が形成されるのである。

【0070】

【発明の効果】以上の如く、本発明の新規スチリル化合物を用いた EL 素子は発光効率に優れ、かつ高輝度発光を可能とした。従って、本発明の新規スチリル化合物は、蛍光増白染料、電子写真感光体などに有効に利用することができ、さらに、本発明の有機 EL 素子は各種発光材料などに有効に利用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 C 25/24		9280-4H		
41/30				
43/166		7419-4H		
209/68				
211/44		9280-4H		
211/54		9280-4H		
253/30				
255/32		9357-4H		
C 07 D 521/00				
C 09 K 11/06	Z	9159-4H		
H 05 B 33/14				